

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-63564

(43) 公開日 平成9年(1997)3月7日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M	4/02		H 0 1 M	4/02 D
	4/58			4/58
	4/66			4/66 A
	10/40			10/40 Z

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平7-218951	(71) 出願人	000005290 古河電気工業株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目6番1号
(22) 出願日	平成7年(1995)8月28日	(72) 発明者	田村 裕一 東京都千代田区丸の内2丁目6番1号 古河電気工業株式会社内
		(72) 発明者	劉 慧 東京都千代田区丸の内2丁目6番1号 古河電気工業株式会社内
		(72) 発明者	上田 晴彦 東京都千代田区丸の内2丁目6番1号 古河電気工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 L i 電池用電極とそれを用いた L i 電池

(57) 【要約】

【課題】 特性優れた L i 電池を得るための電極を提供する。

【解決手段】 銅箔に Z n めっきし更にクロメート処理する。この集電体に炭素材料を塗布して電極を作製する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも表層部に Zn 部とその上にクロメート処理層とを有する集電体と、炭素材料とを具備する Li 電池用電極。

【請求項 2】 請求項 1 記載の Li 電池用電極を負極とした Li 電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、炭素材料を電極とする Li 電池に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、ポータブル電話機やビデオカメラ等の諸電子機器の小型化に伴い、小型で軽量の電池の開発が望まれている。従来の電池、例えばニッカド電池等の 2 次電池（充電できる電池）に比べ、平均放電圧が約 3.6V で、より高いエネルギー密度を実現する Li 電池は注目されるものの一つである。

【0003】Li 電池として種々の形態が知られている。負極に炭素材料を用いる Li イオン電池の場合、陽極に活物質として通常、 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 、 V_2O_5 、 TiO_2 等が用いられる。電解液には Li 塩を含む液、例えば LiClO_4 を Li 塩として、これをプロピレンカーボネイト、ジエチルカーボネイト、ジメチルカーボネイト等に混合したものが通常使用される。

【0004】上述の Li 電池では、充電時には負極（炭素電極）中に Li（イオン）が取り込まれ、そして放電時には取り込まれた Li がイオンとして電解液中に放出される。この場合、上述の負極を構成する炭素材料自体は電池の起電反応に直接係る物質ではないが、Li 電池の分野においては、負極の炭素材料も活物質と呼ばれる場合が多い。

【0005】上記した負極（炭素電極）は通常以下のようにして作製される。粉体状の炭素をスラリー状にして銅箔等の集電体に被覆、成形して、更に必要なら加熱処理等を施す。この際、結着剤を併用することで粉体炭素同士、または粉体炭素と集電体との結着を向上させる。電極の形状は電池によって異なるが、例えば円筒状の電池の場合、上記した炭素を被覆した銅箔を円筒状に巻き電極とする。

【0006】電池の充放電容量を増大させることは電池開発の主要な課題の一つである。Li イオン電池では、負極である炭素材料の Li 収容容量を増加させることが、充電容量の増大の手段の一つになる。例えば Li が取り込まれる際、Li は炭素（黒鉛）材料の結晶構造における C 軸面に沿って移動することが知られているので、負極（炭素電極）の内部まで Li イオンが深く侵入しやすくなるように C 軸面でない面をなるべく多く電解液と接するように図ったりするのである。放電時でも Li イオンは C 軸面に沿って移動する。なおここで C 軸面

と呼ばれるものは以下のものである。黒鉛のような結晶性の高い炭素材料の場合、その構造は 2 次元的な組織が積層したようになっており、この 2 次元的な組織面を C 軸面と称し、また C 軸面に対する法線方向を C 軸と称している。

【0007】ところで当然のことながら、電解液や電極等を収容する電池内部の空間は限られている。このため負極（炭素電極）を上述したように作製する際、集電体に炭素材料の被覆層を形成した後、更に圧延等のプレス加工を施して被覆層における炭素材料の充填密度を高めて容量の増大を図ることもある。但し天然黒鉛等、結晶性の高い炭素材料を用いた場合、その粉体は扁平になっているので上述のプレス加工を施すと炭素粉体に配向性が生じて、電極面（電解液と広く接する面）に C 軸面が多く露出するようになってしまう。この結果、Li イオンが電極内部に侵入しにくくなり、単位重量あたりの炭素材料に対する充電容量は低下する。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】現在、Li 電池の本格的な実用化に向けて、充放電寿命の長大化や高容量化等を目指して研究、開発が進められている。本発明の目的は、その手段の一つを提供することにある。

【0009】とはいえ Li 電池の充放電寿命や容量に係る詳細なメカニズムは現在解明には至っていない。本発明者らは、種々の実験、研究の結果、好適な Li 電池用電極を開発したのである。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明の Li 電池用電極は、少なくとも表層部に Zn 部とクロメート処理層とを有する集電体と、炭素材料とを具備するものである。またこの電極を用いた Li 電池は優れたものである。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明における炭素材料としては、天然黒鉛や、人造炭素材（人造黒鉛や無定型炭素材料）等が適用できる。本発明の電極は炭素材料と結着剤とを含むものであるが、結着剤は粉体状の炭素材料同士の結着性や、炭素材料と集電体との結着性を高める役割を奏する。

【0012】従来から負極に用いる集電体の材質は、電解液の分解や集電体自身の反応等を考慮して選定されている。通常は銅材料が好適に用いられている。本発明では集電体の表層部には Zn 部とクロメート処理層とを有するが、例えば銅箔に炭素材料を被覆させた電極を用意する場合、銅箔の炭素材料を被覆する側の面に Zn 被覆処理とクロメート処理を施せばよい。Zn 被覆は通常の Zn めっき方法を採用すればよい。また Zn を主成分とする合金を被覆してもよい。

【0013】上述したように、従来の電極（負極）では銅箔等に炭素材料を被覆したものが通常用いられてきた。しかし本発明ではその銅箔に Zn を被覆してから更

にクロメート処理を施したものをを用いる。その上に炭素材料を被覆する点は従来と同様である。このような本発明の電極の構成によってなぜ優れた特性が実現するのかは、未だ解明には至っていない。電池の内部では種々の電気化学的応答が起きている筈であるが、その反応との相関関係等の解明には至っていないのである。しかし本発明者らは、Zn被覆に替えて、NiやSnの被覆についても試み、またZn被覆のみでクロメート処理を施していない場合も検討したが、電極の特性向上は図れなかった。

【0014】上述の集電体に炭素材料を合体させて電極を作製する方法は以下のようにすればよい。まず結着剤を適当な溶剤に溶かし、これに炭素材料の粉末を混練してスラリー状にする。そして銅材等による集電体とこのスラリーを合体させた成形体を作製する。この際必要な圧延等のプレス加工を施したり、加熱処理等を施す。なお結着剤として具体的にはポリフッ化ビニリデン（PVDF）、EPゴム（EPDM）等が適宜使用できる。

【0015】上述のように成形体を作製後、必要なら加熱処理等を施すこともある。また、必須ではないが成形体に含有される前記結着剤の一部除去処理を行うこともある。この結着剤の一部除去処理の方法であるが、結着剤を溶かすのに用いた溶剤に浸漬する等により結着剤を前記成形体から一部溶解排出させる方法等が好適に適用できる。もちろんここで使用する溶剤は結着剤を溶かすのに用いた溶剤と異なっても構わない。例えば、結着剤にPVDFを用いた場合はN-メチル-2-ピロリドン（NMP）、シクロペンタノン等を溶剤として使用すれ*

*ばよい。EPDMを用いた場合はシクロヘキサン等が好適である。こうして主に表層部近傍から結着剤が実質除去された優れたLi電池用電極ができる。なお、ここで実質除去とは、結着剤の完全な除去を意味するのではなく、電極を構成する炭素材料の粉末間に存在する結着剤を量的に減少せしめることである。

【0016】上記成形体に含有される結着剤の一部除去処理は必須ではないが、本発明の電極にその処理を適用すると、特に優れた効果が発現するので望ましい。

10 【0017】

【実施例】以下本発明を実施例に基づいて詳細に説明する。

実施例1

直径2cmで厚さ75 μ mの銅箔に表1に記す種々の表面処理を行った。表1のZnめっき処理はZnSO₄・7H₂OおよびNaOHを各々25g/l、70g/l含む水溶液を用いて、電流密度4.5A/dm²で5秒間のめっき処理である。めっき層は概ね3.1mg/dm²程度である。またクロメート処理はCrO₂を3g/l含む水溶液（25℃）に3秒間浸漬する方法で行った。その他クロメート処理に替えて、防錆処理も試してみた（比較例4）。その防錆処理はベンゾトリアゾール処理で、ベンゾトリアゾール誘導体を含む市販の有機防錆処理液（千代田ケミカル株式会社製チオライトC-71AT）を10倍に希釈した水溶液に5秒間浸漬する処理で行った。

【0018】

【表1】

試験電極No		使用した銅箔の表面処理（銅箔の両面に処理）
1	本発明例	Znめっき + クロメート処理
2	比較例	クロメート処理（Znめっきはなし）
3	比較例	Znめっき（クロメート処理はなし）
4	比較例	ベンゾトリアゾール処理（Znめっきはなし）
5	比較例	表面処理なし

【0019】こうして用意した銅箔（集電体）を用いて下記の如く試験電極（炭素電極）を作製した。結着剤（PVDF）を溶剤（シクロペンタノン）に溶かした液に、平均粒径が29 μ mで平均層間距離（d₀₀₂）が0.343nmの無定形炭素材料を混練してスラリー状にした。混合比は、シクロペンタノン5mlに炭素材料と結着剤を各々0.9g、0.1gの割合である。

【0020】上記スラリーを十分混練した後、上述のように種々の表面処理を施した銅箔の片面にスラリーを塗布し、次いで120℃で1時間、加熱処理を施した。次いでこの銅箔を室温のシクロペンタノンに10分間浸して、電極表層部近傍の結着剤を量的に減少せしめる除去処理を行った。こうして作製した試験電極No1～5の

中に含まれる炭素重量は各々約15mgであった。

【0021】試験電極の特性を以下のようにして評価した。図1、2を参照しながら説明する。図1は試験電極の充放電試験セルの概略を示す正面図、図2は図1のA-A部の断面図（電解液15、参照極8、押さえ板9、ネジ10を除く）である。この装置において用いた電解槽16中には電解液15（等比混合のエチレンカーボネイト+ジメチルカーボネイト混合溶液にLi塩としてLiClO₄を1モル/リットル含むように溶かした電解液）が收容されている。

【0022】図2は銅箔3、炭素材料2、セパレーター4、金属Li電極5、ニッケルメッシュ6で構成される試験ユニットを示している。図示するように炭素材料

2、セパレーター4、金属Li電極5、ニッケルメッシュ6をこの順に配置し、両脇をガラス板7a、7bで挟んでこれらを保持した。セパレーター4としては微孔質のポリプロピレンフィルムを用いている。金属Li電極5はニッケルメッシュ6を介してステンレスリード棒12に電気的に接続している。炭素材料2と銅箔3（集電体）とで構成される試験電極1はステンレスリード棒11と電気的に接続している。金属Li電極5は試験電極1に対する対極である。なおLi電池を組み立てる場合、通常、負極である試験電極に対し、陽極（対極）としてLiCoO₂等が使用されるが、ここでは試験電極の充放電特性を調べる目的であるので、対極には金属Liを用いている。

【0023】また電解液15中に金属Li製の参照極8を浸した。これは試験電極1との電位差を測定するためのものである。この参照極8は白金極13に電気的に接続されている。

【0024】図2に示す試験ユニットを電解液15に浸した状態で24時間放置した後、充放電試験を開始した。ステンレスリード棒11とステンレスリード棒12との間に電源装置を設置し、試験電極1の炭素材料2側の面の単位面積（1cm²）当たり0.5mAに保つ電流密度で試験セルに通電して充電を開始し、参照極8に対する試験電極1の電位差がほぼ0Vになった時点で充電を止めた。その後、逆電流を流して試験セルを強制放電させた。放電は参照極8に対する試験電極1の電位差がほぼ3Vになるまで続けた。この充放電サイクルを試験を繰り返した。

【0025】上記充放電サイクル試験において、充放電容量を充放電試験のサイクル数毎に測定した。このような実験をn=3で行った。図3は横軸に充放電のサイクル数、縦軸に試験電極1を構成する炭素材料1g当たりの充放電容量（以下、放電容量密度と称する、単位mAh/g）の測定値を示す。

*

試験電極No		使用した銅箔の表面処理（銅箔の両面に処理）
6	本発明例	Znめっき + クロメート処理
7	比較例	クロメート処理（Znめっきはなし）
8	比較例	Znめっき（クロメート処理はなし）

【0030】試験電極No6（本発明例）、試験電極No7、8（比較例）について実施例1の場合と同様の充放電試験を行い、その結果を図4に示した。図4を見れば判るように、比較例（試験電極No7、8）は充放電のサイクルが20～40回頃から放電容量密度が大きく低下している。具体的にはサイクル数が50回目になると、試験電極No7、8では充放電容量が50mAh/g以下に低下している。一方試験電極No6ではサイクル数が100回目になっても充放電容量が145mAh

*【0026】図3を見れば判るように、試験電極No1（本発明例）はサイクル数に伴う放電容量密度の低下が小さく、一方試験電極No2～5（比較例）では放電容量密度の低下が大きい。試験電極5ではサイクル数が20回目を過ぎるころには、初期の充放電容量の半分以上まで低下してしまっている。またそのバラツキも大きい。電極2～4の場合は電極5に比べ若干は充放電容量の低下が緩やかであるものの、サイクル数が60回目頃には50mAh/g程度と大きく低下してしまっている。これに対し本発明例である電極No1では、充放電容量の低下が顕著に抑制されていることが判る。具体的にはサイクル数が100回目になっても170mAh/g程度の充放電容量を維持している。また本発明例は比較例に比べ放電容量密度のバラツキが小さい。

【0027】このように試験電極No2、3（クロメート処理のみ或いはZnめっきのみ）は、試験電極No1（本発明例）の場合のような効果が発現していない。Znめっきとクロメート処理とを施した銅箔を集電体とした試験電極No1においては、これらの相乗効果や、集電体と炭素材料との結着を高める効果、或いは何らかの電気化学的作用があったものと推定される。

【0028】実施例2

実施例1で用いたものと同様の銅箔に表2に記す種々の表面処理をした。表2のZnめっき処理はZnSO₄・7H₂OおよびNaOHを各々25g/l、70g/l含む水溶液を用いて、電流密度0.75A/dm²で5秒間のめっき処理である。めっき層は概ね0.5mg/dm²程度である。またクロメート処理はCrO₂を3g/l含む水溶液（25℃）に3秒間浸漬する方法で行った。比較例はクロメート処理のみのもの（試験電極No7）およびZnめっきのみのもの（試験電極No8）である。

【0029】

【表2】

/g程度であり、またサイクル数が30回目以降で安定した充放電容量が実現している。また試験電極No6は充放電容量のバラツキが小さくなっている。

【0031】

【発明の効果】以上詳述したように本発明のLi電池用電極は、充放電サイクルに対する放電容量密度の低下が小さく抑制され、この電極を用いることで電池の長寿命化を実現するものである。また充放電を繰り返した後でも、1回の充電容量を大きくとれる。このように本発明

は工業上顕著な貢献を奏するものである。

【図面の簡単な説明】

【図 1】実施例における充放電試験セルの概略を示す正面図である。

【図 2】図 1 の A-A 部の断面図（電解液 15、参照極 8、押さえ板 9、ネジ 10 を除く）である。

【図 3】本実施例および比較例における充放電試験のサイクル回数と炭素電極の放電容量密度との関係を示すグラフである。

【図 4】本実施例および比較例における充放電試験のサイクル回数と炭素電極の放電容量密度との関係を示すグラフである。

【符号の説明】

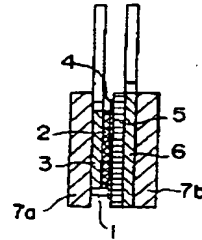
- 1 試験電極
2 炭素材料

- 3 銅箔
4 セパレーター
5 金属 Li 電極
6 ニッケルメッシュ
7 a ガラス板
7 b ガラス板
8 参照極
9 おさえ板
10 ネジ
11 ステンレスリード棒
12 ステンレスリード棒
13 白金線
14 シリコン栓
15 電解液
16 電解槽

【図 1】

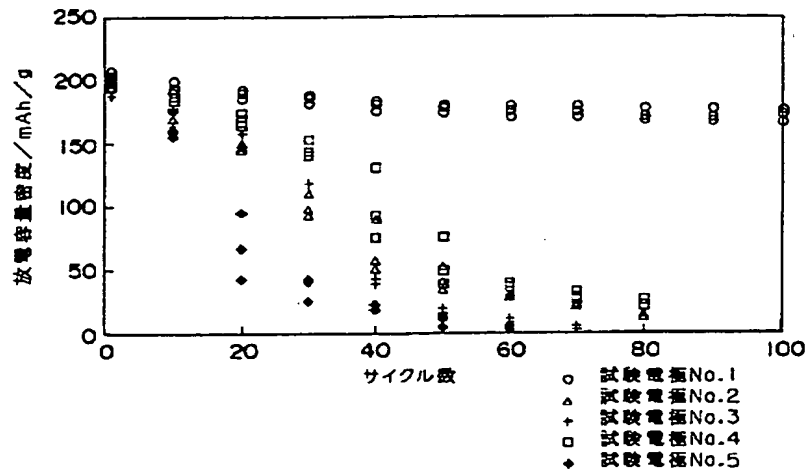


【図 2】



【図 3】

実施例 1



【図4】

実施例 2

